

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10120605 A**

(43) Date of publication of application: **12 . 05 . 98**

(51) Int. Cl.

**C07C 27/04**  
**B01J 23/44**  
**C07C 45/73**  
**C07C 47/06**  
**C07C 53/08**  
**// C07B 61/00**

(21) Application number: **08274736**

(22) Date of filing: **17 . 10 . 96**

(71) Applicant: **MITSUBISHI GAS CHEM CO INC**

(72) Inventor: **SHIMA YOSHIKAZU**  
**MOTOI TAKASHI**  
**NAKAMURA KENICHI**

(54) **PRODUCTION OF ACETALDEHYDE AND ACETIC ACID**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain acetaldehyde and acetic acid in high yields and selectivity by reacting acetic anhydride with hydrogen in the presence of a specific catalyst.

SOLUTION: (A) Acetic anhydride is reacted with (B) hydrogen in the presence of (C) a palladium catalyst

supported on a support such as active carbon and having  $\leq 1\text{wt.}\%$  of alkali metal and alkaline earth metal contents e.g. at  $\leq 150^\circ\text{C}$ , preferably  $80\text{-}130^\circ\text{C}$  in a vapor phase. Thereby, condensation reaction and decomposition reaction of produced acetaldehyde can be suppressed and occurrence of byproducts such as butyl aldehyde, butane, methane, carbon monoxide and ethylidene diacetate is suppressed.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-120605

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 7 C 27/04

C 0 7 C 27/04

B 0 1 J 23/44

B 0 1 J 23/44

X

C 0 7 C 45/73

C 0 7 C 45/73

47/06

47/06

Z

53/08

53/08

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平8-274736

(22) 出願日

平成8年(1996)10月17日

(71) 出願人

000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72) 発明者

島 義和

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

(72) 発明者

元井 隆司

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

(72) 発明者

中村 健一

茨城県つくば市和台22番地 三菱瓦斯化学株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 アセトアルデヒドと酢酸の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 無水酢酸と水素を反応させて、アセトアルデヒドと酢酸を製造するにあたって、アセトアルデヒドを高収率、高選択率で製造する方法を提供する。

【解決手段】 無水酢酸と水素を反応させて、アセトアルデヒドと酢酸を製造するにあたって、担体に担持されたパラジウム触媒中のアルカリおよびアルカリ土類金属含量を1重量%以下に抑える。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無水酢酸と水素を反応させて、アセトアルデヒドと酢酸を製造するにあたって、担体に担持されたパラジウム触媒中のアルカリおよびアルカリ土類金属含量を 1 重量%以下に抑えることを特徴とするアセトアルデヒドと酢酸の製造方法。

【請求項 2】 1 5 0℃以下の温度、気相で反応を行う請求項 1 記載の方法。

【請求項 3】 担体が活性炭である請求項 1 または 2 記載のアセトアルデヒドと酢酸の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0 0 0 1】

【発明が属する技術分野】本発明は、無水酢酸と水素を反応させて、アセトアルデヒドと酢酸を製造するにあたって、高選択率でアセトアルデヒドを製造する方法に関する。

## 【0 0 0 2】

【従来の技術】アセトアルデヒドの主たる製造法は、エチレンを原料とするいわゆるワッカー法と呼ばれている方法であるが、原料事情の変化等により最近エチレンを原料としない方法に関しても関心が向けられている。そのひとつの方法として無水酢酸と水素を反応させることによりアセトアルデヒドを製造する方法がある。従来報告されているのは、例えば (1) 硫酸バリウムに担持されたパラジウム触媒を用いて反応させる方法 (Chem. Ber., 95, 1844 (1962)), (2) 塩化ロジウム触媒を用い加圧液相下反応させる方法 (米国特許第 3 5 7 9 5 6 6 号), (3) パラジウム触媒存在下気相で反応させる方法 (特開昭 5 6 - 1 6 1 3 3 6) などである。しかしながらこれらの方法に関しては、以下のごとき問題が含まれており、その改善が強く望まれているのが現状である。すなわち上記 (1) の方法は、アセトアルデヒドの生成量が少ないこと、エタノールの副生が大きい等の欠点を有し、(2) の方法は、多量のエチリデンジアセテートの副生が認められる等の欠点を有している。(3) の方法は、(1),

(2) の問題点を解決しているが、本発明者らが追試実験を行ったところ、ブチルアルデヒド、ブタン等の副生が認められ、アルミナ、シリカ等の担体を用いた場合、低温活性が低く反応率を上げることができず高収率にはならなかった。また高温反応では生成したアセトアルデヒドの熱分解によりメタン、一酸化炭素の副生が大きいことが分かった。

## 【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来方法の欠点を克服し、アセトアルデヒドを、高収率、高選択率で製造しようする方法を提供するためになされたものである。

## 【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を

解決すべく鋭意研究の結果、触媒中のアルカリおよびアルカリ土類金属の影響によりアセトアルデヒドの縮合反応等が促進され、その結果ブチルアルデヒドやブタン等が副生することを解明し、触媒中のアルカリおよびアルカリ土類金属を 1 重量%以下に抑えることによりブチルアルデヒドおよびブタン等の副生が抑えられることを見いだした。さらに反応を 1 5 0℃以下の温度で実施することにより、アセトアルデヒドの熱分解を抑えることができることを見だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、無水酢酸と水素を反応させて、アセトアルデヒドと酢酸を製造するにあたって、担体に担持されたパラジウム触媒中のアルカリおよびアルカリ土類金属含量を 1 重量%以下に抑え、反応温度を 1 5 0℃以下にすることにより、高収率、高選択率でアセトアルデヒドと酢酸を得ることができる方法を提供しようとするものである。

## 【0 0 0 5】

【発明の実施の形態】本発明の方法において、担持パラジウム触媒に使用可能な担体としては、活性炭、アルミナ、シリカ、チタニア等が挙げることができるが、前述のように担体中の不純物特にアルカリおよびアルカリ土類金属の量は厳密に管理する必要がある。更に低温での活性を上げるためには、パラジウムの高表面積のものが好ましく、なかでも活性炭を担体とした場合、高表面積のパラジウム触媒が得られる。

【0 0 0 6】担持する金属パラジウムの濃度は、一般に 0. 1 ~ 5 重量%, 好ましくは 0. 5 ~ 2 重量%である。触媒の調整法は公知の方法により行うことができるが、前述と同様な理由から使用する原料塩や、還元剤さらには、調整法についてもアルカリおよびアルカリ土類金属の量について管理し、触媒中のアルカリおよびアルカリ土類金属の量は、1 重量%以下にしなければならない。

【0 0 0 7】本反応は、前述の触媒に無水酢酸、水素および窒素等の不活性希釈ガスを含む混合ガスを接触させることにより行われる。混合ガスに含まれる無水酢酸の割合は、任意でよいが、一般的には、モル濃度で 5 0 % 以下である。好ましくは、無水酢酸/水素のモル比で約 1 ~ 1 / 2 0 にするのがよい。本反応を行うにあたり反応温度は、1 5 0℃以下で行う。好ましくは 8 0 ~ 1 3 0℃で行うのがよい。1 5 0℃以上では、アセトアルデヒドの分解反応が著しく、メタンと一酸化炭素が副生する。本反応は、気相反応で行う。液相反応で行うとエチリデンジアセテート等の副生物が認められ好ましくない。

【0 0 0 8】反応圧は特に限定されないが、気相反応を比較的低温で行うため常圧近辺が好ましい。本発明を実施するにあたり種々の反応形式を採用することができるが、固定触媒床で行うのが簡便であり装置上、操作上でも有利である。

## 【0009】

【実施例】以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが実施例により本発明は、限定されるものではない。

## 【0010】実施例1

0.1N塩酸に浸漬しておいたやしがら炭系活性炭に塩化パラジウムをPdが含まれる活性炭に対し1.0wt%になるように、0.1N塩酸に溶解した液を加え室温で一昼夜放置した。その後蒸留水で、洗浄液がpH5になるまで、濾過洗浄した。真空乾燥した後、水素気流中で300℃、4時間還元した。蛍光X線分析の結果、Na 0.32wt%、K 0.00wt%、Mg 0.03wt%、Ca 0.03wt%であった。

【0011】このようにして得られた、1.0重量%-Pd/C触媒5g(10cc)を内径15mmの石英ガラス製反応管に充填し、この反応管に無水酢酸と水素からなる混合ガス(無水酢酸:水素=1:11(容量比))を12L/Hrの速度で導入することにより反応温度130℃、常圧で反応させた。その結果アセトアルデヒド、酢酸が主生成物として得られた。反応成績は以下の通りであった。

原料無水酢酸の転化率... 100%  
アセトアルデヒドの選択率... 97%  
メタンの選択率... 2.1%  
一酸化炭素の選択率... 2.1%  
ブタンの選択率... 0.0%  
酢酸エチルの選択率... 0.2%  
n-ブチルアルデヒドの選択率... 0.0%  
エタノールの選択率... 0.3%  
エチリデンジアセテートの選択率... 0.1%  
酢酸の選択率... 100%

## 【0012】実施例2

実施例1で用いたのと同じ触媒、装置を用いて無水酢酸と水素からなる混合ガス(無水酢酸:水素=1:10(容量比))を11L/Hrの速度で導入することにより反応温度120℃常圧で反応させた。反応成績を以下に示した。

原料無水酢酸の転化率... 99%  
アセトアルデヒドの選択率... 98%  
メタンの選択率... 1.3%  
一酸化炭素の選択率... 1.3%  
ブタンの選択率... 0.0%  
酢酸エチルの選択率... 0.2%  
n-ブチルアルデヒドの選択率... 0.0%  
エタノールの選択率... 0.2%  
エチリデンジアセテートの選択率... 0.1%  
酢酸の選択率... 101%

## 【0013】比較例1

0.1N塩酸に浸漬しておいたビート系活性炭に塩化パラジウムをPdが含まれる活性炭に対し1.0wt%になるように、0.1N塩酸に溶解した液を加え室温で一

昼夜放置した。その後蒸留水で、洗浄液がpH5になるまで、濾過洗浄した。真空乾燥した後、水素気流中で300℃、4時間還元した。蛍光X線分析の結果、Na 0.40wt%、K 0.00wt%、Mg 0.52wt%、Ca 0.48wt%であった。

【0014】このようにして得られた触媒中のアルカリ、アルカリ土類金属含量が1.4重量%の1.0wt%-Pd/C触媒4g(12cc)を内径15mmの石英ガラス製反応管に充填し、この反応管に無水酢酸と水素からなる混合ガス(無水酢酸:水素=1:11(容量比))を11L/Hrの速度で導入することにより反応温度130℃常圧で反応させた。反応成績を以下に示した。

原料無水酢酸の転化率... 87%  
アセトアルデヒドの選択率... 74%  
メタンの選択率... 17%  
一酸化炭素の選択率... 17%  
ブタンの選択率... 1.0%  
酢酸エチルの選択率... 1.2%  
n-ブチルアルデヒドの選択率... 1.0%  
エタノールの選択率... 1.5%  
エチリデンジアセテートの選択率... 0.8%  
酢酸の選択率... 104%

## 【0015】比較例2

実施例1で用いたのと同じ触媒、装置を用いて無水酢酸と水素からなる混合ガス(無水酢酸:水素=1:8(容量比))を10L/hrの速度で導入することにより反応温度180℃常圧で反応させた。その結果アセトアルデヒド、酢酸の他にメタン、一酸化炭素が主生成物として得られた。反応成績を以下に示した。

原料無水酢酸の転化率... 100%  
アセトアルデヒドの選択率... 70%  
メタンの選択率... 23%  
一酸化炭素の選択率... 23%  
ブタンの選択率... 0.0%  
酢酸エチルの選択率... 0.3%  
n-ブチルアルデヒドの選択率... 0.0%  
エタノールの選択率... 0.6%  
エチリデンジアセテートの選択率... 0.0%  
酢酸の選択率... 105%

## 【0016】比較例3

触媒中のアルカリ、アルカリ土類金属含量が、1.6重量%の1.0重量%-Pd/Al触媒7g(11cc)を内径15mmの石英ガラス製反応管に充填し。この反応管に無水酢酸と水素からなる混合ガス(無水酢酸:水素=1:12(容量比))を毎時10.5L/Hrの速度で導入することにより反応温度130℃常圧で反応させた。その結果転化率も低く、ブタン等の副生も認められた。反応成績を以下に示した。

原料無水酢酸の転化率... 63%

アセトアルデヒドの選択率. . . 88 %  
 メタンの選択率. . . 4. 0 %  
 一酸化炭素の選択率. . . 4. 0 %  
 ブタンの選択率. . . 1. 0 %  
 酢酸エチルの選択率. . . 0. 5 %  
 n-ブチルアルデヒドの選択率. . . 1. 4 %  
 エタノールの選択率. . . 1. 4 %  
 エチリデンジアセテートの選択率. . . 0. 1 %  
 酢酸の選択率. . . 103 %

## 【0017】比較例4

比較例3で用いたのと同じ触媒、装置を用いて無水酢酸と水素からなる混合ガス（無水酢酸：水素＝1：11（容量比））を12 L/h rの速度で導入することにより反応温度180℃常圧で反応させた。その結果ブタン等の副生も認められ、しかもアセトアルデヒド、酢酸の他メタン、一酸化炭素も主生成物として得られた。反応成績を以下に示した。

原料無水酢酸の転化率. . . 85 %  
 アセトアルデヒドの選択率. . . 79 %  
 メタンの選択率. . . 11 %  
 一酸化炭素の選択率. . . 11 %  
 ブタンの選択率. . . 1. 1 %  
 酢酸エチルの選択率. . . 0. 5 %  
 n-ブチルアルデヒドの選択率. . . 2. 1 %  
 エタノールの選択率. . . 1. 5 %  
 エチリデンジアセテートの選択率. . . 0. 0 %  
 酢酸の選択率. . . 103 %

## 【0018】比較例5

\*

\* シリカ（富士シリシア製、商品名「CARI ACT-10」）に対して、パラジウムの担持量が1. 0重量%となるように塩化パラジウムの水溶液を該シリカに含浸させ、100℃で乾燥させた後、水素気流中300℃、4時間還元した。蛍光X線分析の結果、Na0. 03 wt %、K0. 00 wt %、Mg0. 00 wt %、Ca0. 03 wt %であった。

【0019】このようにして得られた1. 0重量%-Pd/シリカ4 g（10 cc）を内径15 mmの石英ガラス製反応管に充填し、この反応管に無水酢酸と水素からなる混合ガス（無水酢酸：水素＝1：3（容量比））を毎時5 L/h rの速度で導入することにより反応温度180℃常圧で反応させた。その結果、ブタン等の副生は認められなかったが、反応率は、低かった。

原料無水酢酸の転化率. . . 75 %  
 アセトアルデヒドの選択率. . . 86 %  
 メタンの選択率. . . 8 %  
 一酸化炭素の選択率. . . 8 %  
 ブタンの選択率. . . 0. 0 %  
 酢酸エチルの選択率. . . 0. 1 %  
 n-ブチルアルデヒドの選択率. . . 0. 0 %  
 エタノールの選択率. . . 0. 2 %  
 エチリデンジアセテートの選択率. . . 0. 0 %  
 酢酸の選択率. . . 104 %

## 【0020】

【発明の効果】本発明方法に従うと、アセトアルデヒドと酢酸を、高収率、高選択率で製造することが出来る。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

// C07B 61/00

識別記号

300

F I

C07B 61/00

300